

CLIPPEDIMAGE= JP361080758A

PAT-NO: JP361080758A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61080758 A

TITLE: ALKALI BATTERY

PUBN-DATE: April 24, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAKAMURA, TOSHIAKI

TSURUTA, SHINJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59200446

APPL-DATE: September 27, 1984

INT-CL (IPC): H01M006/06;H01M004/62

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve preservation stability of an alkali battery by restricting generation of hydrogen gas and thereby limiting an increase in the inside pressure of the battery through the use of a negative electrode black mix which employs quaternary ammonium salt as anticorrosive agent for active material of the negative electrode.

CONSTITUTION: A negative electrode black mix has to comprise active material of the negative electrode made from activated metal, preferably zinc or zinc alloy, electrolytic liquid in the form of caustic alkali solution and quaternary ammonium salt. The quaternary ammonium salt having the following formula can function as anticorrosive agent for the active material of the negative electrode. The mixing volume of the anticorrosive agent is to electrolytic liquid used, $0.0001 \sim 10 \text{ mol/l}$ or to zinc,

0.0001~50millimol/g, or preferably 0.002~1.0mol/l or to zinc,
0.001~5mollimol/g.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-80758

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月24日

H 01 M 6/06
4/627239-5H
C-2117-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 アルカリ電池

⑮ 特 願 昭59-200446

⑯ 出 願 昭59(1984)9月27日

⑰ 発 明 者 中 村 敏 昭 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
 ⑱ 発 明 者 鶴 田 慎 司 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 津 国 肇

明 細 書

1. 発明の名称

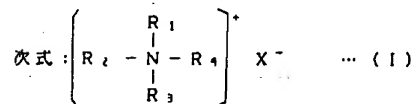
アルカリ電池

2. 特許請求の範囲

1. 活性金属から成る負極活物質と、苛性アルカリ水溶液の電解液と、更に第四アンモニウム塩とを必須成分としたことを特徴とするアルカリ電池。

2. 該負極活物質が亜鉛又は亜鉛合金である特許請求の範囲第1項記載のアルカリ電池。

3. 該第四アンモニウム塩が、



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は同じであっても異なってもよく、それらのうちの少なくとも1つは、

(a) 炭素数2～32のアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基、

(b) 8重以下の縮合環もしくは単環の置換若しくは非置換のアリール基、

(c) 4員以上の脂環を10個以下有する脂環式炭化水素基、

(d) 基(a)を主鎖とし、基(b)、基(c)のうち少なくとも一方を側鎖とする炭化水素基、

(e) 炭素数2～32のアルコール、エーテル、ケトン、アルデヒド、カルボン酸又は芳香族酸素化合物から水素原子1個を除去して得られる含酸素の有機残基、

(f) アミン、イミン、アゾ化合物から水素原子1個を除去して得られる含窒素の有機残基、

であり； X^- は第四アンモニウムイオンの対イオンを表わす) で示される化合物である特許請求の範囲第1項記載のアルカリ電池。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、負極活物質である亜鉛、カドミウム、アルミニウム、鉄、マグネシウム等の活性金属又は亜鉛合金、カドミウム合金、アルミニウム合金、鉄合金、マグネシウム合金等の化学的溶解を防止し、もって水素ガス発生を抑制して電池内圧の上

昇を低減せしめる効果を有した負極合剤が内蔵されているアルカリ電池に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

密封アルカリ電池には種々の形式のものがある。しかし、その構造の基本は以下のとおりである。すなわち、正極端子を兼ねる導電性容器(例えばニッケルメッキを施した鉄製の罐)の中に、正極合剤と負極合剤とをセパレータを介して充填し、負極合剤の中に例えば黄銅製の集電体を埋設し、これら内容物には負極端子も兼ねる導電性の蓋を冠着して全体を密封状態にして構成されている。

このようなアルカリ電池における負極合剤は、通常、負極活物質と苛性カリのような苛性アルカリの水溶液とを基本成分とし、更に両者の分散を高めるためにポリアクリル酸ソーダ、カルボキシメチルセルロースのようなゲル化剤がそれぞれ所定量配合されて成るゲル体である。

そして、負極活物質としては、単位重量当たりのエネルギー密度が大きく、化学的にも比較的安定で加工性に富みかつ安価であるという理由に基

づき、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、鉄、マグネシウムなどが使用されている。

とくに一次電池の場合には、化学的安定性が良好、安価であるということから専ら亜鉛が使用されている。

よって以下、本発明を亜鉛を用いた場合を例に挙げて説明する。

この汎用されている亜鉛もアルカリ水溶液の中に浸漬されると、徐々に化学的溶解が進んでその結果として水素ガスが発生する。

このような事態が進むと、電池の貯蔵中若しくは使用中に電池内圧が上昇して、電解液の漏出、電池の変形などを招き、はなはだしい場合には電池の損壊を招く。しかも、亜鉛の溶解は電池の容量低下など電池性能の劣化をもたらす重大な原因をも構成する。

したがって、このような問題点を解決するために、従来から様々な手段が講じられている。例えば、電解液に予め酸化亜鉛を溶解し、上記した亜鉛の溶解に伴って生成する酸化亜鉛を飽和状態に

する方法、又は亜鉛の表面を約10重量%の水銀で永化して水素過電圧を高める方法などが知られている。

しかしながら、前者の方法によっても亜鉛の溶解と水素ガス発生は十分に抑制されていない。また、後者の方法は有害な水銀を使用しているため、廃棄した電池が公害源となって環境汚染を招くので避けるべきである。

(発明の目的)

本発明は、水銀を用いず、またはごく少量の水銀を使用して亜鉛の溶解、すなわち水素ガス発生を著しく減少させたアルカリ電池の提供を目的とする。

(発明の概要)

本発明のアルカリ電池は、負極合剤が、活性金属、好ましくは亜鉛又は亜鉛合金の負極活物質と、苛性アルカリ水溶液の電解液と、更に第四アンモニウム塩とを必須成分としたことを特徴とする。

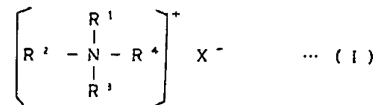
本発明のアルカリ電池において、その負極合剤の第1の成分は活性金属、好ましくは亜鉛又は亜

鉛合金である。これらは、電池組立て時の作業性、電池の放電特性の関係からして、通常、48〜200メッシュ(タイラー篩)の粉末を用いることが好ましい。

なお、負極活物質として亜鉛合金を採用する場合には、それは、亜鉛をベースとし、アルカリ金属以外の金属元素の少なくとも1種を微量含有した組成の亜鉛合金であることが好ましい。添加する金属元素としては、例えば、トリウム、インジウム、鉛、カリウム、銀、ビスマス、カドミウム等があげられる。また、永化亜鉛であってもよい。

第2の成分は電解液であるが、例えば苛性カリ水溶液、苛性ソーダ水溶液があげられる。その濃度は、通常、30〜40重量%のものが用いられる。この電解液には、ポリアクリル酸ソーダ、カルボキシメチルセルロースのようなゲル化剤が添加されて、負極活物質の粉末の沈降等を防止する。また、前述したように、電解液に酸化亜鉛を溶解・飽和せしめて、負極活物質の溶解を抑制する。

第3の成分は後述する第四アンモニウム塩であって、これは負極活物質の防食剤として機能する。この防食剤は、次式：



で示される第四アンモニウム塩である。

塩(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は同じであっても異なってもよく、それらのうちの少なくとも1は以下に述べるような基である。

すなわち、まず第1の群は、(a)炭素数2～32のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基のいずれかである。具体的には、アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、エイコシル基、エトラコシル基などを好適例とし、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、クロチル基、ヘキセニル基、ヘキサジエニル基などを好適例とし、アルキニル基としてはエチニル基、プロピニル基などを好適例とする。これら基(a)

基、1, 1-ジエチルブトキシ基のようなアルコキシ基；メトキシメチル基、2, 4-ジメトキシペンチル基のようなアルコキシアルキル基；アセチル基、ブチリル基、ヘキサノイル基、ラウロイル基、ステアロイル基、アクリロイル基、のようなアシル基；アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基のようなアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、のようなアルコキシカルボニル基若しくはアラキルカルボニル基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基、のようなアリールオキシ基をあげることができる。

第6の群は、(f)アミン、イミン、アゾ化合物から水素原子1個を除去して得られる含窒素の有機残基である。具体的には、エチルアミノ基、アセトアミド基、ベンズアミド基、フェニルアゾ基、スクシンイミド基、ピロリル基、ピロリジニル基、ビペリジニル基、N, N, N-トリエチル-4-アミノブチル基などをあげることができる。以上列記した基のうち、好適な基はアルキル基

は、直鎖又は分枝鎖状のものであってもよい。

第2の群は、(b)8重以下の縮合環もしくは単環の置換若しくは非置換のアリール基である。具体的には、フェニル基、トリル基、ベンジル基、スチリル基などがあげられる。

第3の群は、(c)4員以下の脂環を10個以下有する脂環式炭化水素基であって、具体的にはシクロヘキシル基、シクロヘキシニル基などを好適例とする。

第4の群は、(d)基(a)を主鎖とし、基(b)、基(c)のうち少なくとも一方を側鎖とする炭化水素基であって、具体的には、4-フェニルブチル基、3, 6-ジシクロヘキシルオクチル基、3-(p-シクロヘキシルフェニル)ステアリル基などを好適例とする。

第5の群は、(e)炭素数2～32のアルコール、エーテル、ケトン、アルデヒド、カルボン酸又は芳香族酸素化合物から水素原子1個を除去して得られる含酸素の有機残基である。具体的には、エトキシ基、イソプロポキシ基、ペンチルオキシ

であり、とくに直鎖状アルキル基である。また、 $R^1 \sim R^4$ は全て同一の基であることがより好ましい。基(a)、基(e)において、炭素数が1の場合は、塩(1)の亜鉛表面への吸着性が大となり、しかもその表面状態を不均一化して腐食促進要素たるメタノールを生成する虞があるので不都合であり、また、炭素数が32以上または環数が指定環数の上限より多い場合には、立体障害が大きくなり塩(1)の合成が困難となる。好ましい炭素数は2～10である。

Xは、第四アンモニウムイオンの対イオンであり、例えばその好適例としては、 OH^- 、 I^- 、 N_3^- 、 BF_4^- 、 HPO_4^- 、 PO_4^{2-} 、 PO_3^{2-} 、 $C_6H_5COO^-$ 、 $C_{16}H_{31}COO^-$ をあげることができる。これらのうちで OH^- はとくに好適なものである。また対イオンは1価であっても多価であってもよい。

なお、 X^- として塩素イオン、臭素イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオンのような腐食性イオンは排除すべきである。

防食剤の配合量は、用いる電解液に対し、0.0001～10モル/ℓまたは、亜鉛に対して0.0001～50ミリモル/g、好ましくは0.001～1.0モル/ℓまたは亜鉛に対して0.001～5ミリモル/gである。配合量が0.0001モル/ℓ未満の場合には、負極活物質の防食効果が十分に発揮されず、また、10モル/ℓを超えると電解液ににごり又は分離が起こって電池特性に悪影響を及ぼすようになる。

なお、本発明のアルカリ電池において、用いる正極合剤は通常のものでよく格別限定されるものではない。例えば、 MnO_2 、 Ag_2O 、 $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{HgO}$ の各粉末又はこれらに適量のカーボン粉末を混合したものである。

(発明の実施例)

実施例1～16

3.5%苛性カリ水溶液に表に示した各塩を濃度0.01モル/ℓとなるように溶解し、この溶液中に46～150メッシュ(タイラー篩)の表示の亜鉛又は亜鉛合金粉末20gを浸漬した。なお、亜鉛の純度は99.99%である。

比較のために、酸化亜鉛を飽和させた3.5%苛性カリ水溶液の中に上記と同様の亜鉛粉末20gを浸漬した。

45℃で1週間放置し発生水素ガス量を測定した。比較例を100としたときの相対値を表に記した。

また、表面の亜鉛粉末を負極活物質とし、電解液は上記苛性カリ水溶液、ゲル化剤としてカルボキシメチルセルロース、防食剤として表示の塩を用いて負極合剤を調製し、二酸化マンガと黒鉛との混合物を正極合剤として、常法にしたがって、単3形アルカリマンガン電池を製造した。

この電池を45℃において1週間貯蔵しそのときの水素ガス発生量を測定し、防食剤を用いなかった電池のガス発生量を100にしたときの相対値として表に併記した。

(発明の効果)

以上の説明でも明らかなように、本発明のアルカリ電池は、既述した第四アンモニウム塩を負極活物質の防食剤として使用した負極合剤を用いているので、水素ガス発生量が従来の無汞化亜鉛を用いた電池に比べて大幅に抑制され電池内圧の上昇が低減してその保存安定性は向上する。なお、実施例ではアルカリマンガン電池についてその効果を示したが、本発明の技術思想は亜鉛又は亜鉛合金を負極活物質とするアルカリ電池、例えば、銀・亜鉛、水銀・亜鉛、ニッケル・亜鉛などの各電池に適用して有効であることは言うをまたない。

	負極活物質	防食剤	粉末からの ガス発生量 (相対値)	単3形電池にお けるガス発生量 (相対値)
実施例1	Zn	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$	6.9	7.2
2	"	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$	5.5	5.8
3	"	$(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{NOH}$	4.8	5.0
4	"	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{NOH}$	4.6	4.8
5	Zn-(Pb, 0.03 原子%)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$	6.4	6.7
6	"	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$	4.9	5.2
7	"	$(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{NOH}$	4.3	4.5
8	"	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{NOH}$	4.2	4.4
9	Zn-(Ti, In, Pb, Ga, 各 0.01 原子%)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$	5.2	5.4
10	"	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$	4.2	4.5
11	"	$(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{NOH}$	3.7	4.0
12	"	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{NOH}$	3.6	3.7
13	Zn-(Hg, 2 原子%)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$	5.9	6.2
14	"	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$	4.4	4.6
15	"	$(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{NOH}$	3.8	4.0
16	"	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{NOH}$	3.6	3.9
比較例	Zn	ナシ	100	100